

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/KR2005/003349

International filing date: 08 October 2005 (08.10.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: KR
Number: 10-2004-0080356
Filing date: 08 October 2004 (08.10.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 17 January 2006 (17.01.2006)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto is a true copy from the records of the Korean Intellectual Property Office.

출원번호 : 10-2004-0080356
Application Number

출원년월일 : 2004년 10월 08일
Date of Application OCT 08, 2004

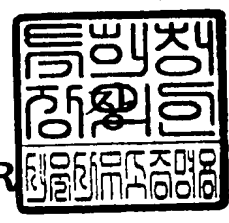
출원인 : 주식회사 엘지화학
Applicant(s) LG CHEM. LTD.



2005 년 09 월 13 일

특허청

COMMISSIONER



【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【참조번호】	0003
【제출일자】	2004.10.08
【국제특허분류】	C04B
【발명의 국문명칭】	지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말 및 그의 제조 방법
【발명의 영문명칭】	Zirconia-Alumina nano-composite powder and preparation method thereof
【출원인】	
【명칭】	주식회사 엘지화학
【출원인코드】	1-2001-013456-3
【대리인】	
【성명】	이영필
【대리인코드】	9-1998-000334-6
【포괄위임등록번호】	2004-054126-0
【발명자】	
【성명의 국문표기】	공영민
【성명의 영문표기】	KONG, Young Min
【주민등록번호】	701125-1690720
【우편번호】	305-762
【주소】	대전 유성구 전민동 엑스포아파트 401동 404호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	이응제
【성명의 영문표기】	LEE, Eung Je
【주민등록번호】	760716-1075120

【우편번호】	139-200
【주소】	서울 노원구 상계동 765 (16/7)
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	최종식
【성명의 영문표기】	CHOI, Jong Sik
【주민등록번호】	661002-1154914
【우편번호】	305-728
【주소】	대전 유성구 전민동 세종아파트 109동 704호
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김현이
【성명의 영문표기】	KIM, Hyoun Ee
【주민등록번호】	570918-1031517
【우편번호】	137-934
【주소】	서울 서초구 방배3동 대우아파트 1동 308호
【국적】	KR
【취지】	특허법 제42조의 규정에 의하여 위와 같이 출원합니다. 대 리인 이영 필 (인)
【수수료】	
【기본출원료】	0 면 38,000 원
【가산출원료】	24 면 0 원
【우선권주장료】	0 건 0 원
【심사청구료】	0 항 0 원
【합계】	38,000 원

【요약서】**【요약】**

본 발명은 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말(nano-composite powder)및 그 제조 방법에 관한 것으로, 이러한 나노 복합체 분말로부터 제조된 지르코니아-알루미나 소결 복합체는 단순 혼합 지르코니아-알루미나 소결 복합체보다 강도면에서 훨씬 뛰어나다.

【대표도】

도 2c

【명세서】

【발명의 명칭】

지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말 및 그의 제조 방법{Zirconia-Alumina nano-composite powder and preparation method thereof}

【도면의 간단한 설명】

- <1> 도 1은 본 발명에 따른 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말 제조 공정에서의 폴리머 망상 (network) 구조를 도시한 개략도이다.
- <2> 도 2는 폴리머 망상 구조 개입 여부(폴리머 첨가 유무)에 따른 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말의 TEM 사진 및 전자회절 패턴이다. 도 2a 및 도 2b는 폴리머가 개입되지 않은 상태에서 제조된 지르코니아와 알루미나 분말을 나타내는 TEM 사진과 회절도이다. 도 2c 및 도 2d는 폴리머가 개입된 상태에서 제조된 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말을 나타내는 TEM 사진이다.
- <3> 도 3은 본 발명에 따른 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말의 고해상도의 TEM 사진이다.
- <4> 도 4는 800℃에서 하소된 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말의 XRD 패턴이다.
- <5> 도 5는 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말로부터 제조된 지르코니아-알루미나 소결 복합체의 굴곡 강도를 나타낸 그래프이다. 비교를 위하여 폴리머가 개입되지 않은 상태에서 제조된 지르코니아-알루미나 공침 분말과 상용의 지르코니아-알루미나 혼합 분말로 제조된 지르코니아-알루미나 소결 복합체의 굴곡 강도를 나타내

었다.

【발명의 상세한 설명】

【발명의 목적】

【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】

<6> 본 발명은 금속 산화물 나노 복합체 분말 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 소결 후의 복합체의 굴곡 강도가 뛰어난 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

<7> 종래 알루미나(Al_2O_3) 세라믹스에 지르코니아(ZrO_2) 입자를 분산시켜 알루미나-지르코니아 소결 복합체의 기계적 강도와 인성을 향상시키려는 많은 시도가 있어 왔다. 그러나 두 분말의 기계적 혼합에 의한 알루미나-지르코니아 복합체의 제조에 첨가되는 지르코니아의 초기 입자 크기가 크고, 알루미나의 높은 소결 온도 때문에 지르코니아 입자의 크기 제어가 힘들고 균일한 분산이 어려운 문제점이 있었다.

<8> 또한 대한민국특허출원 제 2002-0032642호에 기재된 바와 같이, 알루미나 상용 분말을 옥시염화지르코늄 수용액에 첨가하되 부피비로 5 내지 20 %의 지르코니아가 분산될 수 있도록 상기 수용액을 혼합하고, 이어서 상기 알루미나 분말이 분산된 옥시염화지르코늄 수용액을 공침하거나 가수분해시켜, 알루미나 입자 표면에 지르코늄-히드록시드가 부착되도록 한 후, 하소 및 소결 처리하여 제조된 알루미나-지르코니아 소결 복합체가 기재되어 있으나, 이 또한 복합체의 기계적 강도와 인

성이 충분하지는 못하였다.

<9> 한편, 나노 복합체는 종래의 재료(개별적인 성분이든 마이크로 크기의 복합체이든)로 얻을 수 없는 향상된 기계적, 물리적 및 전기적 특성을 나타낸다고 알려져 있다. 이러한 성질은 극히 미세한 미소결정(crystallite) 사이즈(통상적으로 100 nm 이하)의 분말 크기와 관련되어 있음이 밝혀졌다.

<10> 나노 복합체를 만들기 위해서는 나노 크기의 분말 입자들을 혼합하는 것이 일반적이다. 복합체를 이루는 성분들이 균일하게 분포되도록 하기 위하여 분말을 기계적으로 혼합하는 외에도 여러 가지 비통상적인 제조 방법이 보고되어 있다. 그러나 이러한 방법들은 비교적 높은 공정 온도, 증발 분해(evaporative decomposition) 및 복잡한 pH 조절을 필요로 한다. 또한 이러한 나노 크기의 분말 입자들은 후속하는 소결 공정동안 신속하게 입자 성장을 하여 우수한 나노 관련 특성이 억제된다.

<11> 지르코니아-알루미나 소결 복합체를 제조하는 경우에 상압소결(pressureless sintering)로는 충분한 치밀화가 달성되기는 어려운데, 이는 하나의 성분이 소결 공정동안 다른 성분의 물질 전달을 방해하여 치밀화를 억제시키고 따라서 더욱 높은 소결 온도를 필요로 하거나, 상압소결 후에 열간 정수압 소결(hot-isostatic pressing ; HIP)과 같은 추가의 소결 기법을 필요로 한다. 더욱 용이한 물질 전달을 위해 소결 온도를 더 높이면 입자의 성장을 초래하여 나노 크기의 균일한 미세 구조(homogeneous microstructure)를 형성하는 것을 저해한다. 따라서 소결 공정 동안의 입자 성장을 감소시키기 위해 나노 복합체 분말을 사용할 필요가 있다.

【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

<12> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 첫번째 기술적 과제는 기계적 강도가 뛰어난 소결 복합체를 제조할 수 있는 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말을 제공하는 것이다.

<13> 본 발명이 이루고자 하는 두번째 기술적 과제는 상기 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【발명의 구성】

<14> 상기 첫번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에서는 10 내지 50 nm의 지르코니아 입자와 10 내지 100 nm의 알루미나 입자를 포함하는 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말을 제공한다.

<15> 본 발명의 한 구현예에서, 상기 나노 복합체 분말은 이트리아 입자를 더 포함할 수 있다.

<16> 본 발명의 다른 구현예에서, 상기 지르코니아 입자와 알루미나 입자는 각각 50 내지 99부피%와 1 내지 50부피%의 조성일 수 있다.

<17> 본 발명의 두번째 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명에서는 다가 알코올과 카르복실산의 혼합 용액과, 지르코늄염과 알루미늄염의 혼합 수용액을 혼합하는 단계;

<18> 상기 혼합물을 100 내지 300 ℃ 로 가열하여 지르코니아와 알루미나의 금속 성분 이온이 포획된 폴리머 망상 구조를 형성하는 단계; 및

- <19> 상기 결과물을 400 내지 1000 ℃ 에서 하소하는 단계를 포함하는 상기한 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말의 제조 방법을 제공한다.
- <20> 본 발명의 한가지 구현예에서, 상기 다가 알코올은 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 헥실렌글리콜, 부틸렌글리콜, 글리세롤, 히드로퀴논 (p-디옥시벤젠), 카테콜 (1,2-디히드록시벤젠), 레조르시놀 (레조르신 또는 1,3-디옥시벤젠), 피로갈롤 (1,2,3-트리히드록시벤젠), 5-히드록시메틸레조르시놀 (3,5-디히드록시벤질 알코올), 플로로글루시놀 (1,3,5-트리히드록시 벤젠) 또는 디히드록시바이페놀일 수 있다.
- <21> 본 발명의 다른 구현예에서, 상기 카르복실산은 시트르산, 벤젠트리카르복실산, 시클로펜타테트라카르복실산, 아디프산 (1,4-부탄디카르복시산), 말레산 (1,2-에틸렌디카르복시산), 옥살산 (수산), 숙신산, 타르타르산 (디옥시숙신산), 메사콘산 (메틸푸마르산), 글루타르산 (n-피로타르타르산), 말론산, 글리콜산, 말산 (사과산), 젖산, 글루콘산, 푸마르산, 프탈산 (o-벤젠디카르복시산), 이소프탈산 (m-벤젠디카르복시산), 테레프탈산, m-히드록시벤조산, p-히드록시벤조산, 살리실산 (o-히드록시벤조산), 이타콘산 (메틸렌숙신산), 시트라콘산, 아코니트산, 갈릭산, 히드록시에틸에틸렌디아민트리아세트산 (HEDTA), 에틸렌글리콜테트라아세트산 (EGTA), 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA) 또는 에틸렌디아민테트라피온산일 수 있다.
- <22> 본 발명의 또 다른 구현예에서, 상기 지르코늄염과 알루미늄염은 염화물, 질산화물 또는 수산화물일 수 있다.
- <23> 본 발명의 또 다른 구현예에서 상기 다가 알코올과 카르복실산의 중량비는 20 : 80

내지 90 : 10 일 수 있다.

- <24> 본 발명의 또 다른 구현예에서 상기 지르코늄염과 알루미늄염의 혼합 수용액은 이트륨염을 추가로 포함할 수 있다.
- <25> 본 발명의 또 다른 구현예에서 상기 다가알코올과 카르복실산 혼합 용액은 지르코늄염과 알루미늄염으로부터 생성되는 지르코니아-알루미나 분말에 대하여 중량비로 1:1 내지 1:99.99의 양으로 첨가될 수 있다.
- <26> 본 발명에 따른 나노 복합체 분말로부터 제조된 지르코니아-알루미나 소결 복합체는 굴곡 강도가 뛰어나고 낮은 소결 온도에서도 제조될 수 있다.
- <27> 이하 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- <28> 본 발명에서는 10 내지 50 nm의 지르코니아 입자와 10 내지 100 nm의 알루미늄 입자를 포함하는 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말이 제공된다.
- <29> 본 발명의 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말은 나노 크기의 지르코니아와 알루미늄 일차입자가 복합체를 이루고 있는 상태이므로, 외형상으로는 지르코니아 입자가 내부에 위치하고 알루미늄 입자가 지르코니아 입자 외부를 피복하고 있는 상태와 지르코니아 입자가 알루미늄 입자에 박혀있어 표면에 일부 지르코니아 입자가 노출되어 있는 상태가 혼재한다.
- <30> 상기 나노 복합체 분말은 이트리아 입자를 더 포함할 수 있는데, 상기 이트리아 입자는 지르코니아 입자에 포함되어(고용되어) 지르코니아의 물성을 개선시키는 역할을 한다. 상기 이트리아 입자는 지르코니아 입자에 대해 0.0001 내지 3

물비로 존재할 수 있다.

- <31> 상기 지르코니아 입자와 알루미나 입자의 조성은 50 내지 99부피 %와 1 내지 50부피%이다. 상기 범위를 벗어나 알루미나 입자가 너무 적으면 파괴인성의 증진이 미약하고, 알루미나 입자가 너무 많으면 강도의 증진이 미약하다.
- <32> 상기와 같은 본 발명에 따른 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말은 폴리머 망상 구조를 사용하여 제조된다는데 그 특징이 있다.
- <33> 즉 본 발명의 지르코니아 알루미나 나노 복합체 분말은 다가 알코올과 카르복실산의 혼합 용액과, 지르코늄염과 알루미늄염의 혼합 수용액을 혼합하는 단계;
- <34> 상기 혼합물을 100 내지 300 ℃ 로 가열하여 지르코니아와 알루미나의 금속 이온이 포획된 폴리머 망상 구조를 형성하는 단계; 및
- <35> 상기 결과물을 400 내지 1000 ℃ 에서 하소하는 단계를 포함하는 방법으로 제조된다.
- <36> 다가 알코올과 카르복실산의 혼합 용액은 지르코늄염과 알루미늄염의 혼합 수용액 존재하에 폴리에스테르를 형성하여 폴리머 망상 구조를 구성하게 된다. 상기 다가 알코올로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 헥실렌글리콜, 부틸렌글리콜, 글리세롤, 히드로퀴논 (p-디옥시벤젠), 카테콜 (1,2-디히드록시벤젠), 레조르시놀 (레조르신 또는 1,3-디옥시벤젠), 피로갈롤 (1,2,3-트리히드록시벤젠), 5-히드록시메틸레조르시놀 (3,5-디히드록시벤질 알코올), 플로로글루시놀 (1,3,5-트리히드록시 벤젠), 또는 디히드록

시바이페놀이 사용될 수 있으며, 그 중에서 에틸렌글리콜이 가장 바람직하다. 상기 카르복실산으로는 시트르산, 벤젠트리카르복실산, 시클로펜타테트라카르복실산, 아디프산 (1,4-부탄디카르복시산), 말레산 (1,2-에틸렌디카르복시산), 옥살산 (수산), 숙신산, 타르타르산 (디옥시숙신산), 메사콘산 (메틸푸마르산), 글루타르산 (n-피로타르타르산), 말론산, 글리콜산, 말산 (사과산), 젖산, 글루콘산, 푸마르산, 프탈산 (o-벤젠디카르복시산), 이소프탈산 (m-벤젠디카르복시산), 테레프탈산, m-히드록시벤조산, p-히드록시벤조산, 살리실산 (o-히드록시벤조산), 이타콘산 (메틸렌숙신산), 시트라콘산, 아코니트산, 갈릭산, 히드록시에틸에틸렌디아민 트리아세트산 (HEDTA), 에틸렌글리콜테트라아세트산 (EGTA), 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA) 또는 에틸렌디아민테트라피온산이 사용될 수 있으며, 그 중에서 시트르산이 가장 바람직하다.

<37> 상기 다가 알코올과 카르복실산의 중량비는 20 : 80 내지 90 : 10 이 바람직하다. 상기 범위를 벗어나면 금속 이온을 트랩할 수 있는 폴리머 망상 구조가 되질 못한다.

<38> 상기 지르코늄염과 알루미늄염은 염화물, 질산화물 또는 수산화물일 수 있다.

<39> 상기 다가 알코올과 카르복실산의 혼합 용액은 지르코늄염과 알루미늄염으로부터 생성되는 지르코니아-알루미나 분말에 대하여 중량비로 1:1 내지 1:99.99의 양으로 혼합될 수 있다. 상기 다가 알코올과 카르복실산의 혼합 용액이 상기 범위를 벗어나면 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말을 형성할 수 없다.

<40> 상기 지르코늄염과 알루미늄염의 혼합 수용액에는 이트륨염이 추가로 포함될 수 있다.

<41> 상기 폴리머 망은 폴리머 망형성제(network former)와 금속 양이온 망수식제(network modifier)로 구성된다. 망수식제로서의 금속 이온은 폴리머 망을 통해 원자 크기로 균질하게 분포된다. 일반적으로, 이러한 구조는 후속하는 금속 산화물 형성 공정동안 넓은 범위에 걸쳐 확산이 일어날 필요가 없으며, 비교적 낮은 온도에서 엄밀한 화학량론(stoichiometric)의 균질한 단일상의 금속 산화물을 형성하도록 한다.

<42> 본 발명에 따른 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말을 형성하기 위하여, 지르코늄과 알루미늄은 금속 이온으로서 폴리머 망에 도입된다. 지르코늄과 알루미늄 이온은 도 1에 개략적으로 도시한 것처럼 폴리머 망에 분포하게 되어 후속하는 열처리동안 지르코니아와 알루미나의 나노 크기 복합체 분말을 형성하게 된다. 지르코니아와 알루미나는 서로 고용이 되지 않아 단일 화합물을 형성할 가능성이 거의 없기 때문에, 지르코늄과 알루미늄 이온이 폴리머 망 내에서 긴밀하게 접촉하면 후속 열처리 동안 나노 크기의 복합체 분말을 형성하는 것이 가능하다. 이 방법에서 분말의 특성은, 금속 산화물에 대한 폴리머의 중량비가 증가함에 따라 응집된 분말 혼합물에서 나노 복합체 분말로 변화한다.

<43> 폴리머가 금속 이온 용액에 첨가되지 않는 경우는 지르코니아와 알루미나 입자가 별도로 침전한다. 상기 분말은 지르코니아와 알루미나의 마이크론 크기의 혼합물로 구성된다. 지르코니아 입자의 크기는 100 내지 200 nm의 크기인 반면, 알루미

나 입자는 더 응집되어 있어 500 nm 이상의 크기를 가진다. 지르코니아 입자는 정방정 상을 가지고, 알루미나 입자는 1차 입자의 매우 응집된 혼합물을 형성한다.

<44>

폴리머 전구물질 즉, 카르복실산과 다가 알코올의 혼합 용액을 첨가하게 되면 상기 분말의 특성은 금속 산화물 (지르코니아, 알루미나) 혼합물 분말에서 나노 복합체 분말로 변화한다. 각 입자는 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말을 형성하기 시작하고, 알루미나/지르코니아 응집체는 관찰되지 않는다. 모든 입자는 100 내지 200 nm의 클러스터이다. 지르코니아-알루미나 나노 복합체는 약 10 내지 50 nm 크기의 나노 결정성 지르코니아를 함유한다. 금속 공급원(금속염 수용액)에 폴리머가 첨가되면 폴리머 망이 해리된 카르복시기내에 금속 이온을 포획하게 되어 금속 이온이 동일한 이웃에 있도록 한다. 후속 열처리 동안 폴리머 겔 망 내에 다수의 지르코니아 성장핵이 있고, 지르코니아는 나노 크기의 입자로 먼저 성장하면서 상대적으로 고온에서 산화되는 알루미나와 분자수준에서 잘 혼합되어 나노 입자의 복합체를 형성하게 된다.

<45>

지르코니아와 알루미나가 포획된 폴리머 망구조의 결과물을 400 내지 1000 °C 온도에서 하소함으로써 폴리머가 제거되고 나노 복합체 분말을 형성하게 된다.

<46>

이와 같이 제조된 나노 복합체 분말을 가압소결(hot pressing)하여 제조된 소결 복합체는 소결 밀도(sintering density) 및 굴곡 강도의 증가를 나타내게 된다.

<47>

비교적 낮은 온도에서 지르코니아-알루미나 소결 복합체를 제조하기 위한 가압소결은, HIP (열간 정수압 소결) 공정이 1600 °C가 넘는 온도에서 수행되는 반면

본 발명에 따른 나노 복합체 분말을 사용하면 1300 내지 1500 °C에서 수행될 수 있다.

<48> 나노 복합체 분말이 가압소결되는 경우 미세구조는 마이크로 복합체의 경우와 비교했을 때 매우 미세하고 균질하게 된다.

<49> 나노 복합체 분말은 복합체의 소결성과 강도를 증가시키는 데 효과적이다. 나노 복합체 분말로 가압소결된 복합체의 굽힘 강도는 종래의 혼합된 복합체와 마이크로 크기의 복합체와 비교하여 1.5배 정도 개선된다. 나노 복합체 분말은 의료용 바이오세라믹, 촉매 및 전자 세라믹과 같은 각종 분야에서 큰 잠재력을 가진다.

<50> 이하 실시예를 통하여 본 발명에 대하여 더욱 상세히 설명할 것이나, 하기 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 제한하려는 것은 아니다.

<51> 실시예

<52> 금속 염화물을 양이온 공급원으로 사용하고, 시트르산 일수화물과 에틸렌 글리콜을 폴리머 매트릭스로 사용하였다.

<53> 알루미늄클로라이드 6수화물($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 지르코늄 클로라이드 옥사이드 8수화물($\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), 이트륨 클로라이드 6수화물($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Aldrich Chemical Co. Inc., Milwaukee, WI, USA), 시트르산 1수화물($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CAM) 및 에틸렌글리콜($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, EG)을 출발물질로 사용하였다. 이트륨클로라이드 6수화물을 제외하고

는 동일한 공급처(Kanto Chemical Co. Inc., Tokyo, Japan)에서 구입하였다.

<54> Zr과 Y 공급 용액의 화학량론적 혼합물(ZrO_2 에 3몰% Y_2O_3 도핑)과 Al 공급 용액을 출발 물질로 사용하였다. 폴리머 매트릭스는 60중량%의 CAM과 40중량%의 EG로 구성되고, 첨가되는 폴리머의 총량은 상기 금속산화물 100중량부에 대하여 900중량부였으며, 지르코니아에 대한 알루미늄의 비율은 1 : 0.25중량비였다.

<55> 상기 금속 공급원을 CAM-EG 용액과 혼합한 후, 생성된 혼합물을 130 °C로 가열하여 CAM과 EG 간의 에스테르화를 촉진하였다. 용액이 농축됨에 따라 매우 점성으로 되었으며, 용액의 색은 무색에서 황색으로, 그런 다음 갈색으로 변화하였다. 마지막으로 생성된 겔을 건조시키고, 분쇄하고, 200 내지 1000 °C의 범위에서 하소하였다. 하소 분말의 상은 X-선 회절 분석기(M18XHF, Mac Science, Yokohama, Japan)로 분석하였다. 또한 상기 분말을 TEM으로 분석하여 나노 복합체 분말의 형성을 점검하였다.

<56> 얻은 분말을 ZrO_2 볼로 48시간동안 에탄올에서 불밀링하여 2차 입자 크기를 감소시켰다. 분말을 그래파이트(graphite) 다이에서 1300 - 1500 °C의 온도에서 30 MPa의 압력에서 흐르는 Ar 분위기에서 1시간동안 가압소결하였다. 이 때 가열은 10 °C/분의 속도로 승온을 하고, 냉각은 로 냉각(furnace cooling)에 의해 수행하였다.

<57> 가압소결된 몸체의 상을 X-선 회절분석기로 분석하고 밀도를 아르키메데스 법으로 관찰하였다. 분쇄되고 연마된 표면을 SEM(JSM-6330F, JEOL, Tokyo, Japa

n)으로 관찰하였다. 굴곡 강도는 4점 굴곡 강도 테스트로 시험하였다. 7개의 시편을 굴곡 강도에 대해 측정하였다.

<58> 비교예 1

<59> 상용의 지르코니아와 알루미나 분말을 불밀링을 하여 지르코니아-알루미나 혼합 분말을 형성하고, 상기와 동일한 조건에서 가압소결하여 제조된 복합체의 굴곡 강도를 측정하였다.

<60> 비교예 2

<61> 시트르산 1수화물과 에틸렌글리콜의 첨가량을 0으로 하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 분말을 제조하였다.

<62> 상기 형성된 분말에 대하여 실시예에 기재된 것과 마찬가지로 TEM 및 X선 회절 분석기로 분석하였으며, 이로부터 동일한 조건에서 가압소결하여 제조된 복합체의 굴곡 강도를 측정하였다.

【표 1】

<63>

	굴곡 강도(MPa)
실시예	1450
비교예 1	980
비교예 2	830

<64>

실시예에 따른 지르코니아-알루미나 나노 복합체 시편은 비교적 저온(1300℃)에서 충분히 치밀한 물체를 가지는 반면, 비교예 1, 2의 복합체는 밀도가 낮다. 최대 굴곡 강도면에서 도 5에 도시한 것처럼, 실시예의 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말을 사용하여 제조한 소결체에 대한 4점 굴곡 강도값인 1450 MPa는 마이

크로 크기 복합체에 대해 얻은 비교예 1의 980 MPa 값보다 크며, 소결-HIP 공정을 통한 복합체의 3점 굴곡 강도값(약 2000 MPa)에 견줄만하거나 우수하다. 복합체의 굴곡 강도의 증가는 미세 구조와 잘 일치한다.

<65>

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말의 TEM 사진을 도 2에 도시하였다. 폴리머가 금속 이온 용액에 첨가되지 않은 경우 (공침 분말, 비교예 2)는 지르코니아와 알루미나가 별도로 침전된다. 상기 분말은 각각 도 2a 및 도 2b에 도시한 것처럼 지르코니아(A)와 알루미나(B)의 마이크론 크기의 혼합물로 이루어진다. 지르코니아 입자 사이즈는 100 - 200 nm인 반면 알루미나 입자는 꽤 응집되어 있다(약 500 nm). 소량의 폴리머가 첨가되면 도 2c에 나타난 것처럼 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말이 일부 형성된다. 폴리머가 다량 첨가된 실시예의 경우 도 2c와 도 2d에 도시한 것처럼 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말이 형성된 것을 알 수 있다. 도 2c는 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말의 명시야상 (bright field image)이고, 도 2d는 같은 분말의 암시야상 (dark field image)으로 흰색의 구형 입자가 지르코니아 결정립(crystallite)이다. 또한 도 2a 및 도 2b에 삽입되어 있는 전자회절패턴을 살펴보면 지르코니아 입자는 정방정상(tetragonal phase)인 반면 알루미나 입자는 일차 입자가 많이 응집된 혼합물을 형성한다.

<66>

도 3에서 확대한 것처럼 본 발명에 따른 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말 입자는, 어두운 부분 상에 "t"로 도시한 것처럼 약 10 nm의 나노 결정성 지르코니아를 함유한다.

<67> 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말의 XRD 패턴을 도 4에 나타내었는데, 이로부터 폴리머 망의 개입 및 그 존재량의 여부 (A는 폴리머 망이 없는 경우-공침 분말, B는 폴리머 망이 조금 있는 경우-중량비로 10 % 첨가된 경우, C는 폴리머 망이 개입된 경우-중량비로 90 % 첨가)에 따라 지르코니아의 입자크기가 작아지며, 그로 인하여 각 분말들의 지르코니아 주회절 피크의 반가폭이 증가함을 알 수 있다. 이로부터 폴리머 망이 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말을 만드는 데 있어 핵심적인 사항임을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<68> 본 발명의 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말로부터 제조된 소결 복합체는 굴곡 강도면에서 종래의 지르코니아-알루미나 혼합 분말로부터 제조된 경우보다 뛰어나다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

10 내지 50 nm 크기의 지르코니아 입자 및 10 내지 100 nm 크기의 알루미나 입자를 포함하는 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 상기 지르코니아 입자와 알루미나 입자를 각각 50 내지 99 부피% 및 1 내지 50부피 %로 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 이트리아 입자를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말.

【청구항 4】

제 3항에 있어서, 상기 이트리아 입자가 지르코니아 입자에 대하여 0.0001 내지 3 몰비로 존재하는 것을 특징으로 하는 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말.

【청구항 5】

다가 알코올과 카르복실산의 혼합 용액과, 지르코늄염과 알루미늄염의 혼합 수용액을 혼합하는 단계;

상기 혼합물을 100 내지 300 ℃ 로 가열하여 지르코니아와 알루미나의 금속

이온이 포획된 폴리머 망상 구조를 형성하는 단계; 및

상기 결과물을 400 내지 1000℃ 에서 하소하는 단계를 포함하는 제 1항에 따른 지르코니아-알루미나 나노 복합체 분말의 제조 방법.

【청구항 6】

제 5항에 있어서, 상기 다가 알코올이 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 헥실렌글리콜, 부틸렌글리콜, 글리세롤, 히드로퀴논 (p-디옥시벤젠), 카테콜 (1,2-디히드록시벤젠), 레조르시놀 (레조르신 또는 1,3-디옥시벤젠), 피로갈롤 (1,2,3-트리히드록시벤젠), 5-히드록시메틸레조르시놀 (3,5-디히드록시벤질 알코올), 플로로글루시놀 (1,3,5-트리히드록시벤젠) 또는 디히드록시바이페놀인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

【청구항 7】

제 5항에 있어서, 상기 카르복실산이 시트르산, 벤젠트리카르복실산, 시클로펜타테트라카르복실산, 아디프산 (1,4-부탄디카르복시산), 말레산 (1,2-에틸렌디카르복시산), 옥살산 (수산), 숙신산, 타르타르산 (디옥시숙신산), 메사콘산

(메틸푸마르산), 글루타르산 (n-피로타르타르산), 말론산, 글리콜산, 말산 (사과산), 젖산, 글루콘산, 푸마르산, 프탈산 (o-벤젠디카르복시산), 이소프탈산 (m-벤젠디카르복시산), 테레프탈산, m-히드록시벤조산, p-히드록시벤조산, 살리실산 (o-히드록시벤조산), 이타콘산 (메틸렌숙신산), 시트라콘산, 아코니트산, 갈릭산, 히드록시에틸에틸렌디아민트리아세트산 (HEDTA), 에틸렌글리콜테트라아세트산

(EGTA), 에틸렌디아민테트라아세트산 (EDTA) 또는 에틸렌디아민테트라피온산인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

【청구항 8】

제 5항에 있어서, 상기 지르코늄염과 알루미늄염이 각각의 염화물, 질산화물 또는 수산화물인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

【청구항 9】

제 5항에 있어서, 상기 다가 알코올과 카르복실산의 중량비가 20 : 80 내지 90 : 10 인 것을 특징으로 하는 제조 방법.

【청구항 10】

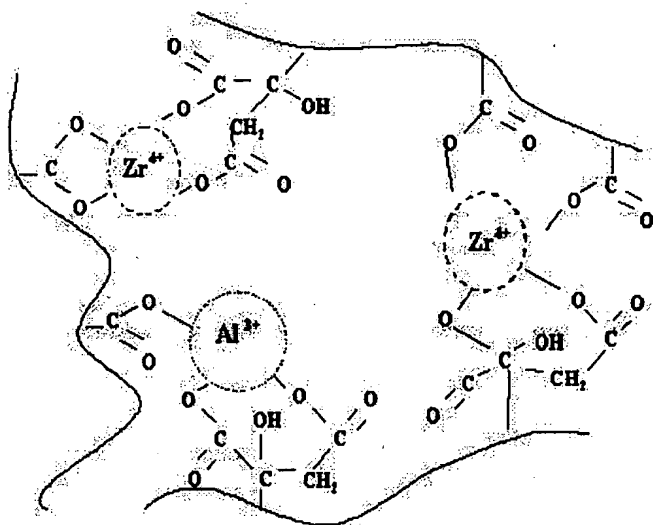
제 5항에 있어서, 상기 지르코늄염과 알루미늄염의 혼합 수용액이 이트륨염을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

【청구항 11】

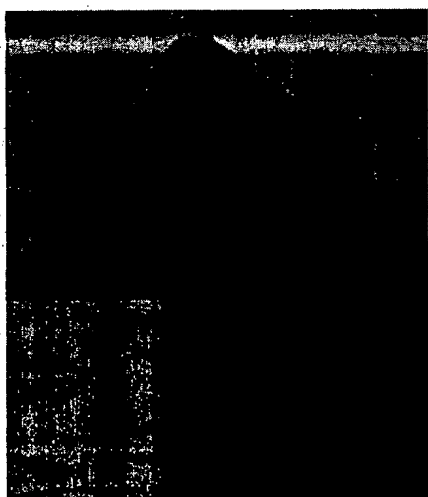
제 5항에 있어서, 상기 다가 알코올과 카르복실산의 혼합용액이 지르코늄염 및 알루미늄염으로부터 생성되는 지르코니아-알루미나 분말에 대하여 중량비로 1:1 내지 1:99.99의 양으로 첨가되는 것을 특징으로 하는 제조 방법.

【도면】

【도 1】



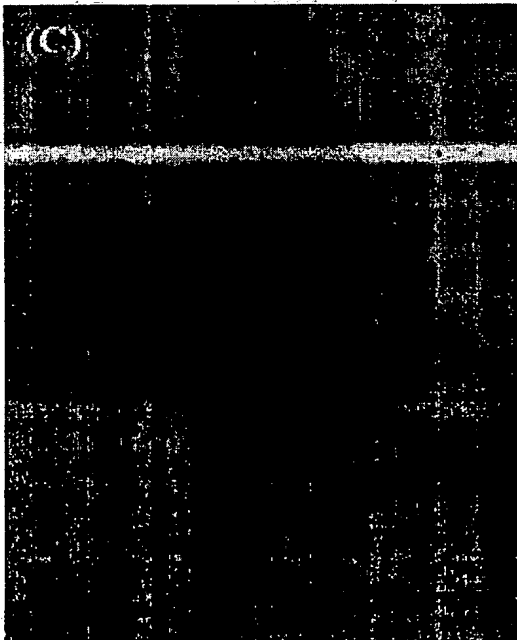
【도 2a】



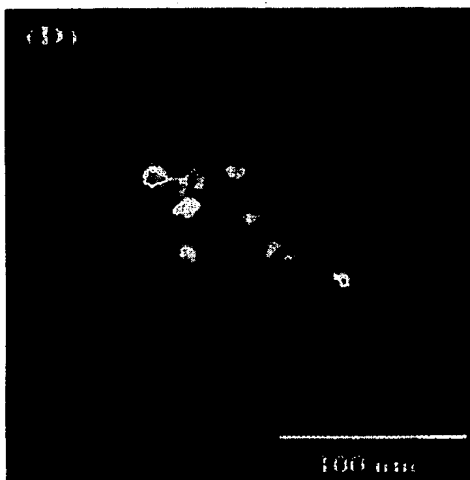
【도 2b】



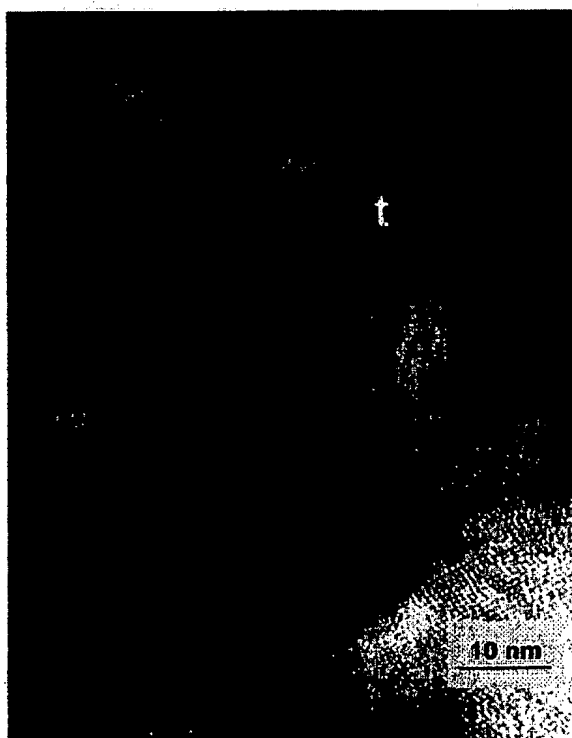
【도 2c】



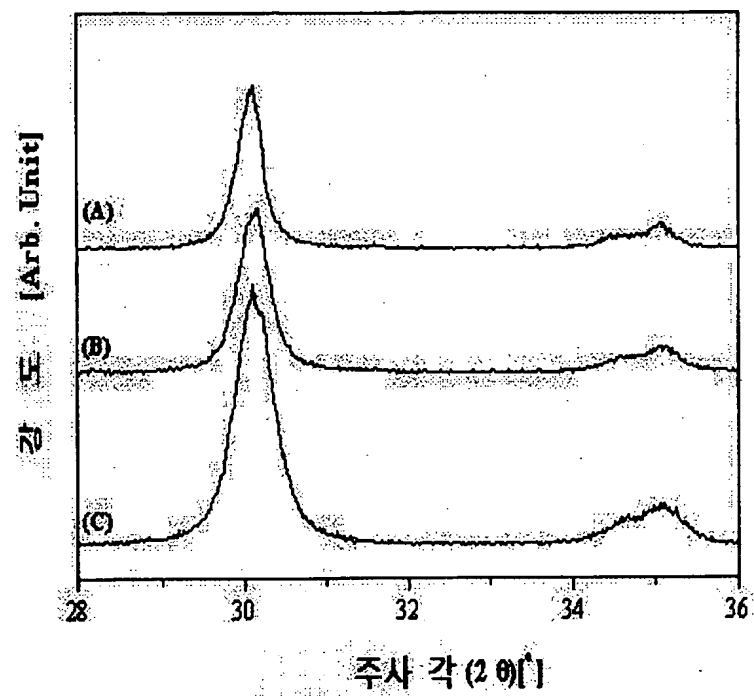
【도 2d】



【도 3】



【도 4】



【도 5】

